



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-186005

出 願 人

Applicant(s):

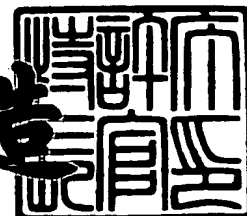
富士写真フイルム株式会社

GROUP 1700
MAY 08 2003
RECEIVED

2001年 5月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3037715

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF835358

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41N 3/03
B41N 1/08
G03F 7/09
G03F 7/501

【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 増田 義孝

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 西野 温夫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 上杉 彰男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800463

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム支持体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム支持体に、少なくとも、粗面化工程を 2 工程以上有し、かつ該粗面化工程の間にエッチング工程もしくはデスマット工程を有する工程で処理した平版印刷版用アルミニウム支持体であって、

① 表面粗さ R_a (J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4) が $0.3 \sim 0.5 \mu m$ の範囲で、

② 十点平均表面粗さ R_z (J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4) が $3.0 \sim 6.0 \mu m$ の範囲で、

③ 粗さ曲線の山個数 P_c が設定値 $0.3 - 0.3 \mu m$ における山個数が $1 mm$ あたり 15 個以上、

であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 2】

J I S に規定の 85 度光沢度が 30 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のアルミニウム支持体表面に少なくとも一部を覆うアルミニウム酸化膜が存在する平版印刷版用アルミニウム支持体。

【請求項 4】

アルミニウム支持体に前記陽極酸化処理を施した後、さらに親水化処理を行う請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の平版印刷版用アルミニウム支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷等に利用される平版印刷版用アルミニウム支持体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷法とは、水と油が本質的に混じり合わないことを利用した印刷方式であって、これに使用される平版印刷版の印刷版面には水を受容して油性インキを反撥する領域（以下、この領域を「非画像部」という。）と、水を反撥して油性インキを受容する領域（以下、この領域を「画像部」という。）が形成される。

【0003】

平版印刷版に使用されるアルミニウム支持体は、その表面が非画像部を担うように使用されるため、親水性、保水性が優れていること、更にはその上に設けられる感光層との密着性が優れていること等といった相反する種々の性能が要求される。支持体の親水性が低い場合、印刷時非画像部にインキが付着するようになり、いわゆる地汚れが発生する。支持体の保水性が低い場合、印刷時湿し水を多くしないとシャドー部のつまりが発生する。従って、いわゆる水幅が狭くなる。

【0004】

また近年、画像形成技術の発展に伴い、細くビームを絞ったレーザー光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿を用いず直接製版が可能となってきている。

しかしながら、感光層中で光熱変換を起こすことによってアルカリ可溶性が増しポジ画像を形成する所謂サーマルタイプの平版印刷版においては、レーザー光照射によって感光層中で光熱変換物質により熱が発生してその熱が画像形成反応を引き起こすが、粗面化され陽極酸化皮膜を形成されたアルミニウム支持体上に粗面化処理による深くくぼみが存在すると、その部分の感光層の厚みが厚くなるため、くぼみの底部では画像形成反応が不十分となり、本来非画像部に局部的な残膜（以下、ポツ状残膜という）が発生し、印刷時の非画像部の汚れの原因となってしまうという問題を抱えている。また、印刷作業において水目盛りの微妙な調整をするのに版面の水の光沢感により判断しているため、粗面化処理後の表面粗さが浅いと非画像部の光沢感が増し、印刷時の水量微調整がしづらくなるという問題がある。

【0005】

支持体表面の形状を特定のものとするにより、前記問題を改善することを

試みた。例えば、特開平9-86068号公報には、ビット径 $1.5\mu\text{m}$ 以下における「ビット径」と「径に垂直な方向の最大深さ」の一時回帰分析による直線の勾配が 0.300 以下であるビット形状を持つ粗面形状にすることにより、印刷時に非画像部の汚れの発生が防止され、優れたボールペン適性を得ることが提案されているが、該公報に示された方法では、ポツ状残膜は良好だが、印刷時の水量微調整のし易さ、水幅においては不十分であった。

また、特開平6-135175号公報には、少なくとも2種類のブラシで粗面化するブラシグレイン工程を含むことにより、地汚れとシャドー部のつまりを防止することが提案されているが、該公報に示された方法では、印刷時の水量微調整のし易さ、水幅は良好だが、ポツ状残膜においては不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、非画像部に局所的な残膜が無く、且つ、印刷時の湿し水微調整がし易く、水を絞ったときにインキの絡み難い平版印刷版を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、感光層を塗布する前のアルミニウム支持体を表面粗さ計で測定し、平均表面粗さが $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ で、十点平均粗さ $3.0\sim 6.0\mu\text{m}$ で、 P_c は設定値 $0.3\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲で、山個数が 1mm 当たり 15 個以上の物性値の範囲内にすることにより、非画像部に局所的な残膜が無く、且つ、印刷時の湿し水微調整がし易く、水を絞ったときにインキの絡み難いことを見出したものである。

このようなアルミニウム支持体は、少なくとも、粗面化工程を2工程以上行い、かつ粗面化工程の間に、エッチング工程もしくはデスマット工程で処理される。工程の具体例には、アルミニウム板に機械的粗面化・第1エッチング・第1デスマット・第1電解粗面化・第2エッチング・第2デスマット・第2電解粗面化・第3エッチング・第3デスマット・および・陽極酸化処理工程が例示できる。ここで、第1、第2の番号は、以下で詳述するある処理を行ってから、別の処理

を行い再度同じ処理を繰り返す場合に連番を付して示したものである。処理内の条件はそれぞれ同じでも異なってもよい。また、本発明のアルミニウム支持体と感光層との間には有機的材料からなる中間層をさらに有していてもよい。現像時のアルミニウムの溶け出しを防ぐ目的で裏面にバックコート層を設けてもよい。本発明は片面のみでなくアルミニウム板の両面を処理してもよい。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

(a) 圧延アルミの状態

本発明に用いられるアルミニウム支持体としては、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、またはアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムまたは紙の中から選ばれる。更に、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートでもかまわない。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材もの、例えば、JIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005、JIS A 3004等を適宜利用することが出来る。また、アルミニウム板の製造方法において、連続鑄造方式、DC鑄造方式いづれでも良く、DC鑄造方式の中間焼鈍、均熱処理を省略したアルミニウム板も使用できる。最終圧延においては、積層圧延や転写等凹凸を着けたアルミニウムを用いることもできる。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm~0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大

きさ及びユーザーの希望により適宜変更することが出来る。

【0009】

(b) 機械的な粗面化

特開平6-135175、特公昭50-40047各号公報に記載されている機械的な粗面化処理を行なう。第1の電気化学的な粗面化処理の前に行なうことが好ましい。毛径が0.2~0.9mmの回転するナイロンブラシロールとアルミニウム板表面に供給されるスラリー液で機械的に粗面化することが有利である。勿論スラリー液を吹き付ける方式、ワイヤーブラシを用いた方式、凹凸を付けた圧延ロールの表面形状をアルミニウム板に転写する方式などを用いても良い。

【0010】

機械的な粗面化処理は、まず、ブラシグレイニングするに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための脱脂処理、例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行なわれてもよい。引き続いて、1種類または毛径が異なる少なくとも2種類のブラシを用いて、研磨スラリー液をアルミニウム板表面に供給しながら、ブラシグレイニングを行う。該ブラシグレイニングにおいて初めに用いるブラシを第1ブラシと呼び、最終に用いるブラシを第2ブラシと呼ぶ。該グレイン時、図2に示すように、アルミニウム板1を挟んでローラ状ブラシ2及び4と、それぞれ二本の支持ローラ5、6及び7、8を配置する。二本の支持ローラ5、6及び7、8は互の外面の最短距離がローラ状ブラシ2及び4の外径よりそれぞれ小なるように配置され、アルミニウム板1がローラ状ブラシ2及び4により加圧され、2本の支持ローラ5、6及び7、8の間に押し入れられる様な状態でアルミニウム板を一定速度で搬送し且つ研磨スラリー液3をアルミニウム板上に供給してローラ状ブラシを回転させることより表面を研磨することが好ましい。

【0011】

本発明に用いられるブラシは、ローラ状の台部にナイロン、ポリプロピレン、動物毛、あるいは、スチールワイヤ等のブラシ材を均一な毛長及び植毛分布をもって植え込んだもの、台部に小穴を開けてブラシ毛束を植込んだもの、又、チャンネルローラ型のものなどが好ましく用いられる。その中でも好ましい材料はナ

イロンであり、好ましい植毛後の毛長は10～200mmである。該ブラシの好ましい毛径は、0.24mmから0.83mmであり、更に好ましくは0.295mmから0.6mmである。毛の断面形状は円が好ましい。毛径が0.24mmよりも小さいとシャドウ部での汚れ性能が悪くなり、0.83mmよりも大きいとブランケット上の汚れ性能が悪くなる。毛の材質はナイロンが好ましく、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10などが用いられるが、引っ張り強さ、耐摩耗性、吸水による寸法安定性、曲げ強さ、耐熱性、回復性などでナイロン6・10が最も好ましい。

【0012】

ブラシの本数は、好ましくは1本以上10本以下であり、更に好ましくは1本以上6本以下である。ブラシローラは特開平6-135175号公報に記載のように毛径の異なるブラシローラを組み合わせてもよい。支持ローラはゴムあるいは金属面を有し真直度のよく保たれたものが用いられる。ブラシローラの回転方向は図2に示すようにアルミニウム板の搬送方向に順転に行うのが好ましいが、ブラシローラが多数本の場合は一部のブラシローラを逆転としてもよい。

【0013】

本発明に用いられる研磨剤は公知の物が使用できるが、パミストン、珪砂、水酸化アルミニウム、アルミナ粉、火山灰、カーボランダム、金剛砂等の研磨剤、または、混合物を用いることができるが、平均粒径5～150 μ mの、比重1.05～1.3の研磨剤が好ましい。

【0014】

(c) 第1エッチング処理

酸性水溶液中での電解研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中での化学的なエッチング処理が行われる。

前記(a)の表面の圧延油、汚れ、自然酸化皮膜を除去することを目的にエッチング処理が行なわれる。また、前記(b)の機械的な粗面化によって生成した凹凸のエッジ部分を溶解し、滑らかなうねりを持つ表面を得ることを目的にエッチング処理が行われる。かかる化学的エッチング方法の詳細については、USP 3834398号明細書などに記載されている。酸性水溶液に用いられる酸とし

ては、特開昭57-16918号公報に記載されているように、弗酸、弗化ジルコン酸、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸等があり、これらを単独または、組み合わせて用いることができる。アルカリ水溶液に用いられるアルカリとしては、特開昭57-16918号公報に記載されているように、水酸化カリウム、第3リン酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等がある。これらを単独または組み合わせて用いることができる。酸性水溶液の濃度は、0.5～25重量%が好ましく、特に1～5重量%が好ましい。酸性水溶液中に溶解しているアルミニウムは0.5～5重量%が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は、5～30重量%が好ましく、特に20～30重量%が好ましい。アルカリ水溶液中に溶解しているアルミニウムは0.5～30重量%が好ましい。酸性または、アルカリ水溶液によるエッチングは、液温40～90℃で1秒～120秒処理するのが好ましい。エッチング処理の量は、 $1\sim 30\text{ g/m}^2$ 溶解することが好ましく、 $1.5\sim 20\text{ g/m}^2$ 溶解することがより好ましい。

【0015】

(d) 第1デスマット処理

前記第1エッチング処理を、アルカリ性の水溶液を用いて行なった場合には、一般にアルミニウムの表面にスマットが生成するので、この場合には磷酸、硝酸、硫酸、塩酸、クロム酸または、これらの内の2以上の酸を含む混酸でデスマット処理を施すことが好ましい。デスマット時間は1～30秒が好ましい。液温は常温から70℃で実施される。電気化学的な粗面化処理後のデスマット処理は省略することもできる。また、電気化学的な粗面化処理で用いる電解液のオーバーフロー廃液を使用するときは、デスマット処理の後の水洗工程は省略しても良いが、この廃液を用いるときは、アルミニウム板が乾いてデスマット液中の成分が析出しないように濡れたままの状態アルミニウム板をハンドリングする必要がある。

【0016】

(e) 第1電解粗面化（塩酸または硝酸を主体とする水溶液中での電気化学的な予備粗面化）処理

塩酸または、硝酸を主体とする水溶液中での交流または、直流を用いた電気化

学的な粗面化処理では、後段で行う塩酸または、硝酸を主体とする水溶液中での電気化学的な粗面化をより均一に行うための予備処理として行う。

【 0 0 1 7 】

塩酸を主体とする水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化に用いるものを使用でき、 $1 \sim 100 \text{ g/L}$ の塩酸水溶液に、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム等の塩素イオンを有する塩素化合物を $1 \text{ g/L} \sim$ 飽和まで添加して使用することができる。また塩酸を主体とする水溶液には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属が溶解していてもよい。温度は $20 \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の電気化学的な粗面化に用いる交流の1例である台形波は、(図1)に示したものをいう。電流が0～ピークに達するまでの時間(TP)は $0.5 \sim 2 \text{ msec}$ が好ましい。 0.5 msec よりも小さいとアルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが 2 msec よりも大きいと電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオンなどに代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な粗面化処理が行なわれにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。台形波交流のDUTY比は1:2から2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載のようにアルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはDUTY比1:1のものが好ましい。台形波交流の周波数は $50 \sim 70 \text{ Hz}$ が好ましい。 50 Hz よりも低いと主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、 70 Hz よりも大きいと電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。この工程は、特開平1-141094号公報に記載されているような直流を用いた電気化学粗面化としてもよい。

【 0 0 1 9 】

直流粗面化処理は、酸性水溶液中で直流電圧を用いて電気化学的に粗面化を行なう。酸性水溶液中で直流電圧を用いて電気化学的に粗面化を行なうには、電解

槽に酸性水溶液を充填し、この酸性水溶液中に陽極と陰極を交互に配置し、これらの陽極と陰極との間に直流電圧を印加するとともに、アルミニウム板をこれらの陽極及び陰極と任意の間隔を保って通過させて行なうものである。

【 0 0 2 0 】

酸性水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、例えば、塩酸、硝酸、を主体とする水溶液がある。これらの中では、硝酸を主体とする水溶液が好ましい。硝酸を主体とする水溶液の場合、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物を用いることができる。また、アルミニウム塩、アンモニウム塩の1以上を1～150 g/Lの量で混合することが好ましい。なお、アンモニウムイオンは硝酸水溶液中で電解処理することによっても、自然発生的に増加していく。また、酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属を溶解していてもよい。さらにアンモニウムイオン、硝酸イオン等を添加してもよい。

【 0 0 2 1 】

酸性水溶液の濃度は、1.0 g/L～飽和限界の間が好ましく、5～100 g/Lの間がより好ましい。濃度が1.0 g未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。濃度が100 g/Lより多くなると設備の耐蝕性に問題が生じる。また、酸性水溶液の温度は30～55℃が好ましく、40～50℃がより好ましい。温度が30℃未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。温度が55℃を超えると、設備の耐蝕性に問題が生ずる。

陰極は、白金、ステンレス、カーボンまたはチタン、タンタル、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウムまたはその合金などを用いることができる。陰極としてチタンを使用する場合、その表面に白金系の金属を被覆し、その後400～1000度で30～60分間熱処理することにより、耐蝕性のある陰極とすることができる。陰極の表面は、水酸化物の析出による電解電圧上昇を防ぐ目的で、できるだけ鏡面に近いほうが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明でいう直流電圧とは、連続直流電圧はもちろん、商用交流をダイオード

、トランジスタ、サイリスタ、GTOなどで整流したものや、矩形のパルス直流などをいい、一般的な直流の定義にあてはまる極性の変化しない電圧のことをいい、とくにリップル率10%以下の連続直流電圧が好ましい。電流密度は $20 \sim 200 \text{ A/dm}^2$ であることが好ましく、 $50 \sim 120 \text{ A/dm}^2$ がより好ましい。電気化学的な粗面化でアルミニウム板に加わる電気量は $10 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$ が好ましく、とくに $40 \sim 600 \text{ C/dm}^2$ が好ましい。

【0023】

直流電圧を用いた粗面化処理において、陽極又は陰極は、一つの部材で構成しても、複数の電極片を組み合わせて構成してもよく、簡単かつ安価に製作でき、しかも電流分布を均一にできるので、複数の電極片を組み合わせて構成することが好ましい。複数の電極片を組み合わせて製作する場合、例えば、複数の電極片を所定間隔で平行に配置したり、複数の電極片を $1 \sim 5 \text{ mm}$ 程度の絶縁体を介して平行に配置したりする。このような電極片の形状は特に限定されず、角棒状であっても丸棒状であってもよい。また、絶縁体としては、電気絶縁性と耐薬品性とを兼ね備えた材料が好ましく、塩化ビニル、ゴム、テフロン、FRP、などを用いる。陽極はまた陰極の長さ $L \text{ (m)}$ が、アルミニウム板の通過速度を $V \text{ (m/sec)}$ としたとき、 $0.05 \text{ V} \sim 5 \text{ V (m)}$ であることが好ましい。

【0024】

陽極は、チタン、タンタル、ニオブなどのバルブ金属にプラチナなどの白金族系の電極をメッキまたはクラッドした電極やフェライト電極を用いることができる。フェライト電極は、長尺電極の製造が困難なため2本以上の電極を突き合わせて又は重ね合わせ接続とするが、接合部が処理ムラの発生原因となるので、アルミニウム板の進行方向に沿って電極の接合部の位置が進行方向に対して直角方向で同じ位置に重ならないように千鳥状に配置する。陽極とアルミニウム板との距離は $10 \sim 50 \text{ mm}$ が好ましく、 $15 \sim 30 \text{ mm}$ がより好ましい。

【0025】

直流を用いた電気化学的な粗面化に用いる装置は、酸性水溶液中で1対以上の陽極と陰極を交互に配置し、その上をアルミニウム板を通過させる粗面化方式を用いることが有利である。

【0026】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における直流電圧を用いた電気化学的な粗面化処理に用いる装置を図6を用いて説明する。図6に示す直流電圧を用いた粗面化処理装置は、まず最初にアルミニウム板のアノード電解処理をおこなう電解槽と、次にアルミニウム板のカソード電解処理を行う電解槽がそれぞれ設けてある。図7に示す装置はひとつの電解槽の中に、アルミニウム板のカソード電解処理をおこなう陽極とアルミニウム板のアノード電解処理を行う陰極がそれぞれ設けてある。

【0027】

(f) 第2エッチング処理

酸性水溶液中での電気研磨処理、または、酸またはアルカリ水溶液中での化学的なエッチング処理が行なわれる。

第2エッチング処理は、前段の電気化学的な粗面化で生成したスマット成分を速やかに除去する目的で行われる。この第2エッチング処理により後段で行なう電気化学的な粗面化でハニカムピットを均一に生成することができる。エッチング量は $0.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましい。エッチングに用いる水溶液の組成、温度、処理時間などは、第1エッチング処理に記載した範囲から選択される。

【0028】

(g) 第2デスマット処理

第1デスマット処理と同様である。

【0029】

(h) 第2電解粗面化（塩酸または硝酸を主体とする水溶液中での電気化学的な粗面化）処理

交流粗面化処理は、酸性水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行ない、ハニカムピットを生成する。このハニカムピットにより、汚れ性能、耐刷性能を向上させることができる。

【0030】

酸性水溶液は、通常の交流を用いた電気化学的な粗面化処理に用いるものを使用でき、例えば、塩酸、硝酸、を主体とする水溶液がある。これらの中では、硝

酸を主体とする水溶液が好ましい。硝酸を主体とする水溶液の場合、硝酸アルミニウム、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸イオンを有する硝酸化合物を用いることができる。また、アルミニウム塩、アンモニウム塩の1以上を1～150 g/Lの量で混合することが好ましい。なお、アンモニウムイオンは硝酸水溶液中で電解処理することによっても、自然発生的に増加していく。

【0031】

また、酸性水溶液中には、鉄、銅、マンガン、ニッケル、チタン、マグネシウム、シリカ等のアルミニウム合金中に含まれる金属を溶解していてもよい。さらに、アンモニウムイオン、硝酸イオン等を添加してもよい。酸性水溶液の濃度は、1.0 g/L～飽和限界の間が好ましく、5～100 g/Lの間がより好ましい。濃度が1.0 g未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇する。濃度が100 g/Lより多くなると設備の耐蝕性に問題が生じる。また、酸性水溶液の温度は30～55℃が好ましく、40～50℃がより好ましい。温度が30℃未満であると、液の導電性が悪くなり、電解電圧が上昇す。温度が55℃を越えると、設備の耐蝕性に問題が生ずる。

【0032】

本発明の電気化学的な粗面化に用いる交流の1例である台形波は、(図1)に示したものをいう。電流が0～ピークに達するまでの時間(TP)は0.5～2 msecが好ましい。0.5 msecよりも小さいとアルミニウム板の進行方向と垂直に発生するチャタマークという処理ムラが発生しやすい。TPが2 msecよりも大きいと電気化学的な粗面化に用いる電解液中のアンモニウムイオンなどに代表される硝酸液中での電解処理で、自然発生的に増加する微量成分の影響を受けやすくなり、均一な砂目立てがおこなわれにくくなる。その結果、汚れ性能が低下する傾向にある。台形波交流のDUTY比は1:2から2:1のものが使用可能であるが、特開平5-195300号公報に記載のようにアルミニウムにコンダクタロールを用いない間接給電方式においてはDUTY比1:1のものが好ましい。台形波交流の周波数は50～70 Hzが好ましい。50 Hzよりも低いと主極のカーボン電極が溶解しやすくなり、70 Hzよりも大きいと電源回路上のインダクタンス成分の影響を受けやすくなり、電源コストが高くなる。こ

の工程は、特開平 1 - 1 4 1 0 9 4 号公報に記載されているような直流を用いた電気化学的粗面化処理としてもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明において交流を用いた電気化学的な粗面化をおこなう際の好ましいラジアル型の装置を図 3 に示す。図 3 において、11 はアルミニウム板であり、12 はアルミニウム板を支えるラジアルドラムローラである。アルミニウム板はカーボン製の主極 13 a、13 b およびフェライトまたは白金等の主極であるカーボンの溶解を防止するために設けられる補助陽極 18 とクリアランスを一定に保って走行している。クリアランスは通常 3 ~ 5 0 m m 程度が適当である。主電極と補助陽極の処理長さの比、主極 13 a と 13 b の長さの比は求める電解条件によって異なる。主極 13 a と 13 b の処理長さの比は 1 : 2 から 2 : 1 の範囲から選択できるが、できるだけ 1 : 1 となるようにすることが好ましい。主極 13 a または 13 b と補助陽極 18 の処理長さの比は 1 : 1 から 1 : 0 . 1 であることが好ましい。また、チャタマークと呼ばれるアルミニウム板の進行方向と垂直に発生する横縞状の処理ムラを抑えるため、特公昭 6 3 - 1 6 0 0 0 号公報に記載のように低電流密度処理をおこなう図 4 に示すソフトスタートゾーンを 13 a、13 b の電極の先頭に設けることが好ましい。主極 13 はラジアルドラムローラ 12 に沿って R をつけることが難しいので特開平 5 - 1 9 5 3 0 0 号公報に記載のようにインシュレータと呼ばれる厚さ 1 ~ 5 m m の絶縁体を挟んで並べることが通例である。

【 0 0 3 4 】

補助陽極に流す電流は 19 の整流素子またはスイッチング素子により電源から任意の電流値となるように制御されて分流する。19 の整流素子としてはサイリスタ 19 a、19 b が好ましく、点弧角で補助陽極 18 に流れる電流を制御することができる。補助陽極に電流を分流することで主極のカーボン電極の溶解を抑え、電気化学的な粗面化工程での粗面化形状をコントロールすることができる。カーボン電極に流れる電流と、補助陽極に流れる電流の電流の比は 0 . 9 5 : 0 . 0 5 乃至 0 . 7 : 0 . 3 であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

液流は、アルミニウム板の進行と平行でもカウンターでもよいが、カウンターのほうが、処理ムラの発生は少ない。電解処理液 14 は電解液供給口 15 内にはいり、ディストリビュータを経てラジアルドラムローラ 12 の幅方向全体に均一に分布するようキャビティー内にはいり、スリット 16 より電解液通路 17 の中に噴出される。図 3 の電解装置を図 4 のように 2 つ以上並べて使用してもよい。

【0036】

本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における、親水化处理、化学的なエッチング処理、デスマット処理および水洗処理に用いる装置は、浸漬でも、例えば図 5 に示すようなスプレーでもよい。本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法における、電気化学的な粗面化处理槽、親水化处理槽、化学的なエッチング処理槽、デスマット処理槽および水洗処理槽を通過したアルミニウム板はニップロールによる液切りをおこなうことにより、アルミニウム板の幅方向で均一な処理を行うことが出来る。

【0037】

(i) 第 3 エッチング処理

第 3 エッチング処理は、アルミニウム板表面に生成したスマット成分を除去し、ブラシ汚れ、地汚れ性能を向上させるためのものである。酸性水溶液としては、弗酸、弗化ジルコン酸、磷酸、硫酸、塩酸、硝酸などの水溶液、アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第 3 磷酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液が用いられる。これらの酸またはアルカリ水溶液は、それぞれ一種または二種以上を混合して使用することができる。エッチング量は、 $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。上記エッチング量を $0.02 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲にするには、酸またはアルカリの濃度を $0.05 \sim 40$ 重量%、液温を 40°C から 100°C 、処理時間を $5 \sim 300$ 秒間の範囲において行なう。この第 3 エッチング処理を行なった後には、特開平 3-104694 号公報に記載されているような、平均直径 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ のハニカムピットの内部に $0.1 \mu\text{m}$ 以下の凹凸が形成されている。また、中性塩水溶液中でアルミニウム板を陰

極にして直流電圧を加え電気化学的に軽度なエッチング処理を併用してもよい。

【0038】

(j) 第3デスマット処理

アルミニウム板表面に軽度なエッチングを行なった場合、その表面に不溶解物すなわちスマットが生成する。このスマットは、磷酸、硫酸、硝酸、クロム酸及びこれらの混合物で洗浄することにより除去することができる。第3デスマット処理の条件は、第1デスマット処理に記した条件から選ぶことができる。とくに硫酸を主体とする水溶液を用い、液温50～70℃で処理することが好ましい。

【0039】

(k) 陽極酸化処理

さらに表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならば、いかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度1～60 A/dm²、電圧1～100 V、電解時間10秒～5分の範囲にあれば適当である。

【0040】

硫酸法は通常直流電流で処理が行なわれるが、交流を用いることも可能である。硫酸の濃度は5～30重量%で使用され、20～60℃の温度範囲で5～250秒間電解処理される。この電解液には、アルミニウムイオンが含まれている方が好ましい。さらにこのときの電流密度は1～20 A/dm²が好ましい。

リン酸法の場合には、5～50重量%の濃度、30～60℃の温度で、10～300秒間、1～15 A/dm²の電流密度で処理される。

陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²以上が好適であるが、より好ましくは2.0～6.0 g/m²の範囲である。陽極酸化皮膜が1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0041】

(1) 親水化处理

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化处理が施される。本発明に使用される親水化处理としては、米国特許第2, 714, 066号、第3, 181, 461号、第3, 280, 734号および第3, 902, 734号各明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法に於いては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液中で浸漬処理されるか、または電解処理される。他に、特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3, 276, 868号、第4, 153, 461号および第4, 689, 272号各明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。また、電気化学的粗面化处理及び陽極酸化後、封孔処理を施したものも好ましい。かかる封孔処理は熱水及び無機塩または有機塩を含む熱水溶液への浸漬ならびに水蒸気浴などによって行なわれる。

上記の(a)～(1)で記載した各処理の詳細については、公知の条件を適宜採用することが出来る。本出願人の出願である特開平9-109570号公報、その他の本明細書に挙げた文献は、引用して本明細書の内容とする。

【0042】

以上の処理により得られる本発明のアルミニウム支持体は、以下の表面特性を有する。

① 表面粗さRa (JIS B0601-1994) が0.3～0.5 μm の範囲で、好ましくは、0.35～0.45 μm である。表面粗さがこの範囲であると、水を絞った時の網点が絡み難くなり、非画像部の局所的な残膜がなくなる効果がある。

② 十点平均表面粗さRz (JIS B0601-1994) が3.0～6.0 μm 、好ましくは3.5～5.0 μm である。十点平均表面粗さがこの範囲であると、水を絞った時の網点が絡み難くなり、非画像部の局所的な残膜がなくなる効果がある。

③ 粗さ曲線の山個数Pcが設定値0.3～0.3 μm における山個数が1

mmあたり15個以上、好ましくは20個以上である。山個数 P_c が、この範囲であると、版上の湿し水調整がし易い効果がある。

ここで R_a は、表面粗さを表す算術平均粗さをいう。算術平均粗さはJIS B 0601-1994に規定されている。なお、カットオフ値0.8mm、評価長さ4mmとした。

【0043】

R_z は、十点平均粗さをいう。これは、粗さ曲線から縦倍率の方向に測定した最高から5番目までの山頂の標高の平均値と最深から5番目までの谷底の標高の平均値との差の値をマイクロメートル(μm)で表したものをいい、JIS B 0601-1994に規定されている。なお、カットオフ、評価長さは、 R_a と同様である。

【0044】

P_c は、粗さ曲線の山の個数であり、粗さ曲線の中心線から、正負、両方向に一定の基準レベル(0.3 μm)を設け、負の基準レベル(-0.3 μm)を越えたあと、正の基準レベル(0.3 μm)を越えたとき、1カウントする。このカウントを測定長さ(6mm)に達するまで繰り返し、数えた個数を1mm当たりの個数で、表示したものをいう。

より好ましくは、JISに規定の85度光沢度が30以下である。さらには30~15であるのが好ましい。この範囲であると、印刷時の水量微調整がしやすい。

【0045】

(m) 感光層

このようにして得られた平版印刷版用支持体の上には、従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。この感光層中に用いられる感光性物質は、特に限定されるものではなく、通常、感光性平版印刷版に用いられている。例えば特開平6-135175号公報に記載のような各種のものを使用することができる。アルミニウム板は感光層を塗布する前に必要に応じて有機下塗層(中間層)が設けられる。この下塗層に用いられる有機下塗層としては従来より知ら

れているものを用いることができ、例えば、特開平6-135175号公報に記載のものを用いることができる。感光層はネガ型でもポジ型でもよい。

また、感熱層を設けて、感熱性平版印刷版を得ることもできる。感熱層はネガ型でもポジ型でもよい。

【0046】

上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マット層が設けられてもよい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

【0047】

【実施例】

以下の実施例は、本発明の1例を示すものであり、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例、比較例とも得られたアルミニウム支持体の表面に下記の工程で中間層、感光層およびマット層を形成した。

中間層は、下記組成の下塗り液を塗布し80℃、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は30mg/m²であった。

下塗り液：アミノエチルホスホン酸0.10gフェニルホスホン酸0.15g
β-アラニン0.10gメタノール40g純水60g。

次にこの上に下記の感光液を塗布し、110℃で1分間乾燥して平版印刷版を得た。

【0048】

〔感光液〕

1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物（米国特許第3, 635, 709号明細書の実施例1に記載されているもの）0.45gクレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂（メタ、パラ比；6対4、重量平均分子量3, 000、数平均分子量1, 10

0、未反応のクレゾールを0.7%含有) 1. 1 g m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂(重量平均分子量1,700、数平均分子量600、未反応のクレゾールを1%含有) 0.3 g ポリ[N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド-コ-ノルマルブチルアクリレート-コ-ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート](特願平3-311241号に記載されているもので、各モノマーのモル比は順に40:40:20、重量平均分子量40,000、数平均分子量20,000) 0.2 g

【0049】

P-ノルマルオクチルフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの) 0.02 g ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド 0.01 g テトラヒドロ無水フタル酸 0.1 g 安息香酸 0.02 g 4-[p-N,N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン 0.01 g 4-[P-N-(P-ヒドロキシベンゾイル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン 0.02 g 2-トリクロロメチル-5-(4-ヒドロキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール 0.01 g ピクトリアピュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸にした染料 0.02 g

【0050】

モディパーF-200(日本油脂(株)製フッ素系界面活性剤、30重量%のメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトン混合溶剤溶液) 0.06 g メガファックF177(大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤、20重量%のメチルイソブチルケトン溶液) 0.02 g メチルエチルケトン 15 g 1-メトキシ-2-プロパノール 10 g

【0051】

この様にして塗布された感光層の上に特開昭61-28986号公報実施例1に記載の方法にもとずいて、(メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸ソーダ=68/20/12)の共重合体水溶液を静電スプレーすることによりマット層を設けた。このようにして作られた感光性平版印刷版を、真空焼

き枠中で、透明ポジティブフィルムを通して1 mの距離から3 k wのメタルハライドランプにより、50秒間露光を行なった後、富士写真フィルム（株）製DP-4（1：8）を現像液とし、リンス液として富士写真フィルム（株）製FP2-W（1：7）を仕込んだ富士写真フィルム（株）製自動現像機スタブロン900 Vに通して処理した。この平版印刷版を1日放置後、印刷評価した。印刷機はハイデルベルグ社製S O R-Mを、湿し水は富士写真フィルム（株）製E U-3（1：100）とイソプロピルアルコール（10：100）を、インキは大日本インキ化学工業（株）製トランスG-N墨を用いた。

【0052】

実施例1

（a）厚さ0.3 mmの幅1030 mmのJ I S A 3005アルミニウム板、アスペクト比（圧延方向を横切った方向のその長さの、圧延方向の幅に対する比）1.1を用いて連続的に処理を行なった。

（b）比重1.12の硅砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロンを使用し、毛長50 mm、毛の直径は0.295 mmであった。ナイロンブラシは ϕ 300 mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラー（ ϕ 200 mm）の距離は300 mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7 k wプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

（c）アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26 wt %、アルミニウムイオン濃度6.5 wt %、液温75℃でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を5 g/m² 溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗を行なった。

（d）液温30℃の硝酸濃度1 wt %水溶液（アルミニウムイオンを0.5 wt %含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、硝酸水溶液中で交流を

用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 直流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温50℃であった。アノードにはフェライト、カソードにはチタンを用いた。電解にはリップル率20%以下の直流電圧を用いた。電流密度は 80 A/dm^2 、電気量は 200 C/dm^2 であった。陰極と陽極は1対であった。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を溶解し、前段の塩酸を主体とする水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、アルミニウム板を 5.0 g/m^2 溶解する軽度のエッチングを行なった。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(h) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 60 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 240 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(i) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を0.1g

g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(j) 液温 60°C の硫酸濃度 $25\text{ wt}\%$ 水溶液 (アルミニウムイオンを $0.5\text{ wt}\%$ 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温 35°C の硫酸濃度 $15\text{ wt}\%$ 水溶液 (アルミニウムイオンを $0.5\text{ wt}\%$ 含む) で、直流電圧を用い、電流密度 $2\text{ A}/\text{dm}^2$ で陽極酸化皮膜量が $1.8\text{ g}/\text{m}^2$ になるように陽極酸化処理を行なった。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 $2.0\text{ g}/\text{m}^2$ のポジ型 PS 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【0053】

実施例 2

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 3005 アルミニウム板、アスペクト比 1.3 を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重 1.12 の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロンを使用し、毛長 50 mm 、毛の直径は 0.48 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ($\phi 200\text{ mm}$) の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 $26\text{ wt}\%$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5\text{ wt}\%$ 、液温 75°C でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を $5\text{ g}/\text{m}^2$ 溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30℃ の塩酸濃度 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた塩酸を主体とする水溶液は、塩酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、塩酸 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt % 含む)、液温 35℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 1 msec、DUTY 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 100 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 26 wt %、アルミニウムイオン濃度 6.5 wt % でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を溶解し、前段の塩酸を主体とする水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、アルミニウム板を 0.3 g/m^2 溶解する軽度のエッチングを行なった。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温 30℃ の硝酸濃度 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt %、アンモニウムイオン 0.007 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(h) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt %、アンモニウムイオン 0.007 wt % 含む)、液温 50℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 1 msec、DUTY 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値

で 60 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 240 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(i) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 5 wt%、アルミニウムイオン濃度 0.5 wt% でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 0.1 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(j) 液温 60°C の硫酸濃度 25 wt% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 wt% 含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温 35°C の硫酸濃度 15 wt% 水溶液（アルミニウムイオンを 0.5 wt% 含む）で、直流電圧を用い、電流密度 2 A/dm^2 で陽極酸化皮膜量が 1.8 g/m^2 になるように陽極酸化処理を行なった。

(l) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 のポジ型 PS 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【0054】

実施例 3

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の JIS A 1050 アルミニウム板、アスペクト比 1.1 を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重 1.12 の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロンを使用し、毛長 50 mm、毛の直径は 0.295 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ（ $\phi 200\text{ mm}$ ）の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつ

けた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 26 wt %、アルミニウムイオン濃度 6.5 wt %、液温 75℃ でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 3 g/m^2 溶解し、ブラシとスラリー液で生成した凹凸の尖った部分を溶解し、滑らかな、うねりをもつ表面とした。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30℃ の硝酸濃度 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt %、アンモニウムイオン 0.007 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt %、アンモニウムイオン 0.007 wt % 含む)、液温 50℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 1 msec、DUTY 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 60 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 100 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 5 wt %、アルミニウムイオン濃度 0.5 wt % でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 1.7 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温 60℃ の硫酸濃度 25 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温 35℃ の硫酸濃度 15 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 w

t %含む)で、直流電圧を用い、電流密度 2 A/dm^2 で陽極酸化皮膜量が 1.8 g/m^2 になるように陽極酸化処理を行なった。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 のポジ型 P S 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【0055】

実施例 4

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 1050 アルミニウム板、アスペクト比 1.1 を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重 1.12 の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロンを使用し、毛長 50 mm 、毛の直径は 0.48 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300 \text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ($\phi 200 \text{ mm}$) の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 $26 \text{ wt} \%$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5 \text{ wt} \%$ 、液温 75°C でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 4 g/m^2 溶解し、ブラシとスラリー液で生成した凹凸の尖った部分を溶解し、滑らかな、うねりをもつ表面とした。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30°C の硝酸濃度 $1 \text{ wt} \%$ 水溶液 (アルミニウムイオンを $0.5 \text{ wt} \%$ 、アンモニウムイオン $0.007 \text{ wt} \%$ 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このとき

の電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で60A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で160C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を0.2g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温60℃の硫酸濃度25wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温35℃の硫酸濃度15wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化皮膜量が1.2g/m²になるように陽極酸化処理を行なった。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のポジ型PS版を作成した。結果は表1に示す。

【0056】

実施例5

実施例1の(1)工程以外は実施例1と全く同様に処理を行なった。このアルミニウム板に親水化処理する目的で珪酸ソーダ2.5wt%、70℃の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層及び感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のネガ型PS版を作

成した。結果は表1に示す。

【0057】

実施例6

実施例1の(k)工程以外は実施例1と全く同様に処理を行なった。このアルミニウム板に中間層及び感熱型画像形成層、酸素遮断層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 の光熱変換によってアルカリ可溶性が増すネガ型PS板を作成した。結果は表1に示す。

【0058】

実施例7

実施例1の(k)工程以外は実施例1と全く同様に処理を行なった。このアルミニウム板に親水化処理する目的で、珪酸ソーダ $2.5\text{ wt}\%$ 、 70°C の水溶液に14秒間浸漬し、その後スプレーで水洗し、乾燥した。このアルミニウム板に中間層及び感熱型画像形成層、酸素遮断層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 の光熱変換によってアルカリ可溶性が増すポジ型PS板を作成した。結果は表1に示す。

【0059】

比較例1

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm のJIS A 1050アルミニウム板、アスペクト比1.1を用いて連続的に処理を行なった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 $26\text{ wt}\%$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5\text{ wt}\%$ 、液温 75°C でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 5 g/m^2 溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30°C の硝酸濃度 $1\text{ wt}\%$ 水溶液(アルミニウムイオンを $0.5\text{ wt}\%$ 、アンモニウムイオン $0.007\text{ wt}\%$ 含む)で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このとき

の電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で60A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で270C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を0.2g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温60℃の硫酸濃度25wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温35℃の硫酸濃度15wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化皮膜量が2.7g/m²になるように陽極酸化処理を行なった。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のポジ型PS版を作成した。結果は表1に示す。

【0060】

比較例2

(a) 厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 3005アルミニウム板、アスペクト比1.1を用いて連続的に処理を行なった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を5g/m²溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーに

よる水洗を行なった。

(d) 液温 30℃ の硝酸濃度 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt %、アンモニウムイオン 0.007 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt %、アンモニウムイオン 0.007 wt % 含む)、液温 50℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 1 msec、DUTY 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 60 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 300 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 5 wt %、アルミニウムイオン濃度 0.5 wt % でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 0.1 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温 60℃ の硫酸濃度 25 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温 35℃ の硫酸濃度 15 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、直流電圧を用い、電流密度 2 A/dm^2 で陽極酸化皮膜量が 1.8 g/m^2 になるように陽極酸化処理を行なった。

(l) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 のポジ型 PS 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【0061】

比較例 3

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 3005 アルミニウム板、アスペクト比 1.1 を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重 1.12 の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロンを使用し、毛長 50 mm、毛の直径は 0.295 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300$ mm のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラー ($\phi 200$ mm) の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 26 wt %、アルミニウムイオン濃度 6.5 wt %、液温 75℃ でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 5 g/m^2 溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30℃ の塩酸濃度 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた塩酸を主体とする水溶液は、塩酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、塩酸 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 wt % 含む)、液温 35℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 1 msec、DUTY 比 1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 100 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を溶解し、前段の塩酸を主体とする水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、アルミニウム板を 0.3 g/m^2 溶解する軽度のエッチングを行なった。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(h) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 60 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 240 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(i) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 0.1 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(j) 液温60℃の硫酸濃度25wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温35℃の硫酸濃度15wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5w

t %含む)で、直流電圧を用い、電流密度 2 A/dm^2 で陽極酸化皮膜量が 1.8 g/m^2 になるように陽極酸化処理を行なった。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 のポジ型 P S 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【0062】

比較例 4

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 3005 アルミニウム板、アスペクト比 1.3 を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重 1.12 の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロンを使用し、毛長 50 mm 、毛の直径は 0.48 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300 \text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ ($\phi 200 \text{ mm}$) の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 $26 \text{ wt} \%$ 、アルミニウムイオン濃度 $6.5 \text{ wt} \%$ 、液温 75°C でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 5 g/m^2 溶解し、圧延油や自然酸化皮膜を除去した。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30°C の塩酸濃度 $1 \text{ wt} \%$ 水溶液 (アルミニウムイオンを $0.5 \text{ wt} \%$ 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた塩酸を主体とする水溶液は、塩酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、塩酸 $1 \text{ wt} \%$ 水溶液 (アルミニウムイオン $0.5 \text{ wt} \%$ 含む)、液温 35°C であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間

TPが1 msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 200 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26 wt%、アルミニウムイオン濃度6.5 wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を溶解し、前段の塩酸を主体とする水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、アルミニウム板を 0.3 g/m^2 溶解する軽度のエッチングを行なった。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温30℃の硝酸濃度1 wt%水溶液（アルミニウムイオンを0.5 wt%、アンモニウムイオン0.007 wt%含む）で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(h) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸1 wt%水溶液（アルミニウムイオン0.5 wt%、アンモニウムイオン0.007 wt%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1 msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 60 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 240 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(i) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5 wt%、アルミニウムイオン濃度0.5 wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 0.1 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエ

ッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(j) 液温 60℃の硫酸濃度 25 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温 35℃の硫酸濃度 15 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt % 含む) で、直流電圧を用い、電流密度 2 A/dm^2 で陽極酸化皮膜量が 1.8 g/m^2 になるように陽極酸化処理を行なった。

(l) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 のポジ型 PS 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

比較例 5

(a) 厚さ 0.3 mm の幅 1030 mm の J I S A 1050 アルミニウム板、アスペクト比 1.1 を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重 1.12 の珪砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロンを使用し、毛長 50 mm、毛の直径は 0.295 mm であった。ナイロンブラシは $\phi 300 \text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラー ($\phi 200 \text{ mm}$) の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 26 wt %、アルミニウムイオン濃度 6.5 wt %、液温 75℃でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 14 g/m^2 溶解し、ブラシとスラリー液で生成した凹凸の尖った部分を溶解し、滑らかな、うねりをもつ表面とした。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温 30℃の硝酸濃度 1 wt % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 wt

%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸1wt%水溶液(アルミニウムイオン0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)、液温50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間TPが1msec、DUTY比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で60A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で230C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を1.2g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温60℃の硫酸濃度25wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温35℃の硫酸濃度15wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%含む)で、直流電圧を用い、電流密度2A/dm²で陽極酸化皮膜量が2.7g/m²になるように陽極酸化処理を行なった。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚2.0g/m²のポジ型PS版を作成した。結果は表1に示す。

【0064】

比較例6

比較例5の(f)工程に代えて、(f)アルミニウム板を苛性ソーダ濃度5wt%、アルミニウムイオン濃度0.5wt%でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 0.05 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。この工程以外は比較例5と全く同様に処理を行なった。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行った。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 2.0 g/m^2 のポジ型PS版を作成した。結果は表1に示す。

【0065】

比較例7

(a) 厚さ0.3mmの幅1030mmのJIS A 1050アルミニウム板、アスペクト比1.1を用いて連続的に処理を行なった。

(b) 比重1.12の硅砂と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行なった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロンを使用し、毛長50mm、毛の直径は0.48mmであった。ナイロンブラシは $\phi 300\text{ mm}$ のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ($\phi 200\text{ mm}$)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kwプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。

(c) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度26wt%、アルミニウムイオン濃度6.5wt%、液温75℃でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を 8 g/m^2 溶解し、ブラシとスラリー液で生成した凹凸の尖った部分を溶解し、滑らかな、うねりをもつ表面とした。その後スプレーによる水洗を行なった。

(d) 液温30℃の硝酸濃度1wt%水溶液(アルミニウムイオンを0.5wt%、アンモニウムイオン0.007wt%含む)で、スプレーによるデスマット

処理を行ない、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸を主体とする水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行なう工程の廃液を用いた。

(e) 交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行なった。このときの電解液は、硝酸 1 w t % 水溶液 (アルミニウムイオン 0.5 w t %、アンモニウムイオン 0.007 w t % 含む)、液温 50℃ であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 1 m s e c、D U T Y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行なった。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で $60 \text{ A} / \text{d m}^2$ 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で $210 \text{ C} / \text{d m}^2$ であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5 % を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行なった。

(f) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 5 w t %、アルミニウムイオン濃度 0.5 w t % でスプレーによるエッチング処理を行ない、アルミニウム板を $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行なったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(g) 液温 60℃ の硫酸濃度 25 w t % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 w t % 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行ない、その後スプレーによる水洗を行なった。

(k) 液温 35℃ の硫酸濃度 15 w t % 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 w t % 含む) で、直流電圧を用い、電流密度 $2 \text{ A} / \text{d m}^2$ で陽極酸化皮膜量が $2.4 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように陽極酸化処理を行なった。その後、スプレーによる水洗を行なった。各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。表面物性値を測定した結果は表 1 に示す。

(1) 各処理および水洗の後にはニップローラで液切りを行なった。処理されたアルミニウムのアルミニウム板に中間層および感光層を塗布、乾燥し、乾燥膜厚 $2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ のポジ型 P S 版を作成した。結果は表 1 に示す。

【0066】

尚、表1において、各印刷版の非画像部の表面粗さ R_a ・十点平均表面粗さ R_z ・粗さ山個数 P_c は表面粗さ計（東京精密 Surfcom（470570A）、触針 $2\mu m R$ ）にて測定し、85度光沢度については、同様に各印刷版の非画像部の光沢度は光沢度計（スガ試験機 UGV-4K）にて測定を行なった。

【0067】

表1の評価方法は、以下の基準によった。

1) 版上の湿し水調製のし易さ

印刷中に非画像部の光沢感を観察し、目視評価を行い3段階で評価した。

A：優 光沢感の無い状態

B：良 ほとんど光沢感の無い状態

C：不可 光沢感がある状態

2) 水を絞ったときの網点の絡み難さ

印刷機で、5000枚から10000枚刷り込んだ後に、湿し水の少ない条件で印刷し、印刷物上の網点のつぶれ方を3段階で評価した。

A：優 網点がつぶれていない状態

B：良 網点がほとんどつぶれていない状態

C：不可 網点がつぶれている状態

3) 非画像部の局所的な残膜

現像後の版上で、非画像部の残膜の状態をルーペで目視し、3段階で評価した。

A：優 残膜の無い状態

B：良 ほとんど残膜の無い状態

C：不可 残膜がある状態

【0068】

【表 1】

表 1-1

		実 施 例			
		1	2	3	4
(a)	圧延アルミの状態	1.1	1.3	1.1	1.1
	アルミ材質	JISA3005	JISA3005	JISA1050	JISA1050
(b)	機械的な粗面化	0.3	0.48	0.3	0.48
(c)	化学的なエッチング	5	5	3	4
(d)	デスマット	10	10	10	10
(e)	電気化学的な予備粗面化	200	100	100	160
	電気量 (C/dm ²)	硝酸1wt%	塩酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%
	液種類	50	35	50	50
	液温度 (℃)	5	0.3	1.7	0.2
(f)	化学的なエッチング	10	10	10	10
(g)	デスマット	240	240	—	—
(h)	電気化学的な粗面化	硝酸1wt%	硝酸1wt%	—	—
	液種類	50	50	—	—
	液温度 (℃)	0.1	0.1	—	—
(i)	化学的なエッチング	10	10	—	—
(j)	デスマット	1.8	1.8	1.8	1.2
(k)	陽極酸化				
物 性 値	Ra	0.38	0.36	0.43	0.45
	Rz	3.63	3.86	3.69	4.20
	Pc (0.3-0.3)	26	17	30	27
	85° 光沢度	17.7	29	29.6	28.1
印刷評価	版上の湿し水の調整のし易さ	A	A-B	A-B	A-B
	水を絞った時の網点の絡み難さ	A-B	A	A-B	A-B
	非画像部の局所的な残膜	A	A	A	A
	総合評価	A	A	A	A

評 価 A:優 B:良 C:不可

【0069】

【表2】

表 1-2

			実 施 例			比 較 例	
			5	6	7	1	2
(a)	圧延アルミの状態	アスペクト比	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		アルミ材質	JISA3005	JISA3005	JISA3005	JISA1050	JISA1050
(b)	機械的な粗面化	ブラシ毛径	—	—	—	—	—
(c)	化学的なエッチング	溶解量(g/m ²)	5	5	5	5	5
(d)	デスマット	浸漬時間(sec)	10	10	10	10	10
(e)	電気化学的な予備粗面化	電気量(C/dm ²)	200	200	200	270	300
		液種類	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%
		液温度(℃)	50	50	50	50	50
(f)	化学的なエッチング	溶解量(g/m ²)	5	5	5	0.2	0.1
(g)	デスマット	浸漬時間(sec)	10	10	10	10	10
(h)	電気化学的な粗面化	電気量(C/dm ²)	240	240	240	—	—
		液種類	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	—	—
		液温度(℃)	50	50	50	—	—
(i)	化学的なエッチング	溶解量(g/m ²)	0.1	0.1	0.1	—	—
(j)	デスマット	浸漬時間(sec)	10	10	10	—	—
(k)	陽極酸化	皮膜量(g/m ²)	1.8	1.8	1.8	2.7	1.8
物 性 値	Ra	(μm)	0.38	0.38	0.38	0.27	0.32
	Rz	(μm)	3.63	3.63	3.63	2.96	3.63
	Pc(0.3-0.3)	(個/mm)	26	26	26	19	18
	85° 光沢度		17.7	17.7	17.7	32.7	35.7
印刷評価	版上の湿し水の調整のし易さ		A	A	A	B-C	C
	水を絞った時の網点の絡み難さ		A-B	A-B	A-B	C	C
	非画像部の局所的な残膜		A	A	A	A	B-C
	総合評価		A	A	A	C	C

評 価 A:優 B:良 C:不可

【0070】

【表 3】

表 1-3

		比 較 例						
		3	4	5	6	7		
(a)	圧延アルミの状態	アスペクト比						
	アルミ材質	アルミ材質						
(b)	機械的な粗面化	JISA3005	JISA3005	JISA1050	JISA1050	JISA1050	JISA1050	
(c)	化学的なエッチング	0.3	0.48	0.3	0.3	0.3	0.48	
(d)	デスマット	5	5	14	14	14	8	
	浸漬時間(sec)	10	10	10	10	10	10	
(e)	電気化学的な予備粗面化	100	200	230	230	230	210	
	電気量 (C/dm ²)	塩酸1wt%	塩酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	硝酸1wt%	
	液種類	35	35	50	50	50	50	
	液温度 (℃)	0.3	0.3	1.2	0.05	0.05	1	
(f)	化学的なエッチング	10	10	10	10	10	10	
(g)	デスマット	240	240	—	—	—	—	
	電気化学的な粗面化	硝酸1wt%	硝酸1wt%	—	—	—	—	
	液種類	50	50	—	—	—	—	
	液温度 (℃)	0.1	0.1	—	—	—	—	
(i)	化学的なエッチング	10	10	—	—	—	—	
(j)	デスマット	1.8	1.8	2.7	2.7	2.7	2.4	
(k)	陽極酸化							
物 性 値	Ra	0.30	0.46	0.51	0.50	0.50	0.53	
	Rz	4.01	4.59	3.87	4.55	4.55	5.07	
	Pc (0.3-0.3)	14	22	27	29	29	26	
	85° 光沢度	39.1	25.6	20.8	18.2	18.2	25.7	
印刷評価	版上の湿し水の調整のし易さ	A-B	A-B	A	A-B	A-B	A-B	
	水を絞った時の網点の絡み難さ	A-B	A	A	A-B	A-B	A	
	非画像部の局所的な残膜	B-C	B-C	C	C	C	C	
	総合評価	B	B	B-C	B-C	B-C	B-C	

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

良好な印刷性能を有する平版印刷版用アルミニウム支持体についてその表面特性を規定した結果、良好な印刷性能を有する支持体を提供することが可能であり、しかもその良好な支持体を的確に判断し生産管理に結びつけ、品質の安定を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の交流を用いた電気化学的粗面化処理に用いる台形波の 1 例を示す波形図である。

【図 2】 本発明の機械粗面化処理に使用するブラシグレイニングの工程の概念を示す側面図である。

【図 3】 本発明の交流粗面化処理に用いるラジアル型セルの 1 例を示す側面図である。

【図 4】 本発明の交流粗面化処理用ラジアル型セルを 2 基直列配置した例を示す側面図である。

【図 5】 化学的なエッチング処理、デスマット処理、水洗処理をスプレー処理にて行なうための処理槽の概略図である。

【図 6】 本発明の直流粗面化処理におけるアノード及びカソード電解処理セルの配置の 1 例を示す側面図である。

【図 7】 一つの槽にカソード電極とアノード電極を配置した本発明の電解処理セル構造の 1 例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2 ローラ状ブラシ
- 3 研磨スラリー液
- 4 ローラ状ブラシ
- 5 支持ローラ
- 6 支持ローラ
- 7 支持ローラ

- 8 支持ローラ
 - 11 アルミニウム板
 - 12 ラジアルドラムローラ
 - 13a 主極
 - 13b 主極
 - 14 電解処理液
 - 15 電解液供給口
 - 16 スリット
 - 17 電解液通路
 - 18 補助陽極
 - 19a サイリスタ
 - 19b サイリスタ
- 20 交流電源
 - 21 フェライト電極
 - 22 導電性金属棒
 - 23 ナット
 - 24 液シール材料
 - 25 導電性接着剤
 - 26 ワッシャー
 - 27 スプリングワッシャー
 - 28 陰極
 - 29 直流電源
- 30 陽極
 - 31 パスロール
- 40 主電解槽
 - 41 主電解槽
 - 45 直流電源
- 50 補助陽極槽
 - 51 補助陽極槽

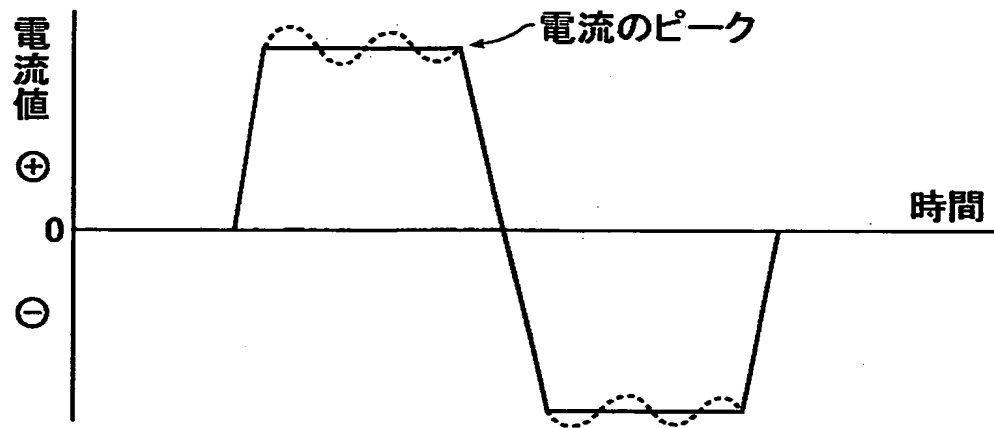
6 0 処理槽

6 1 スプレー管

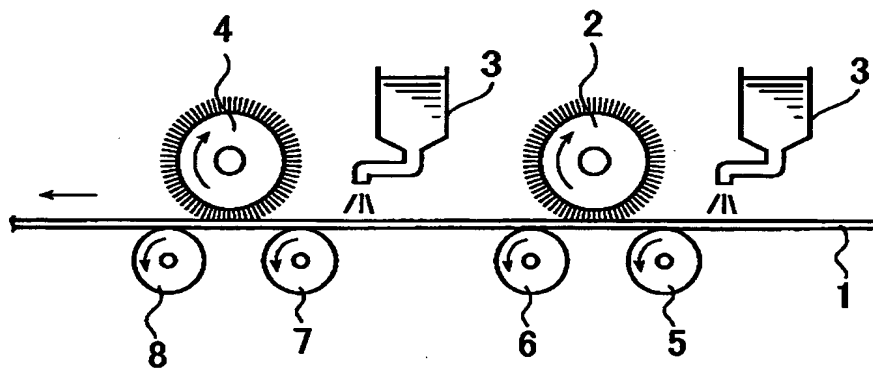
6 2 ニップローラ

【書類名】 図面

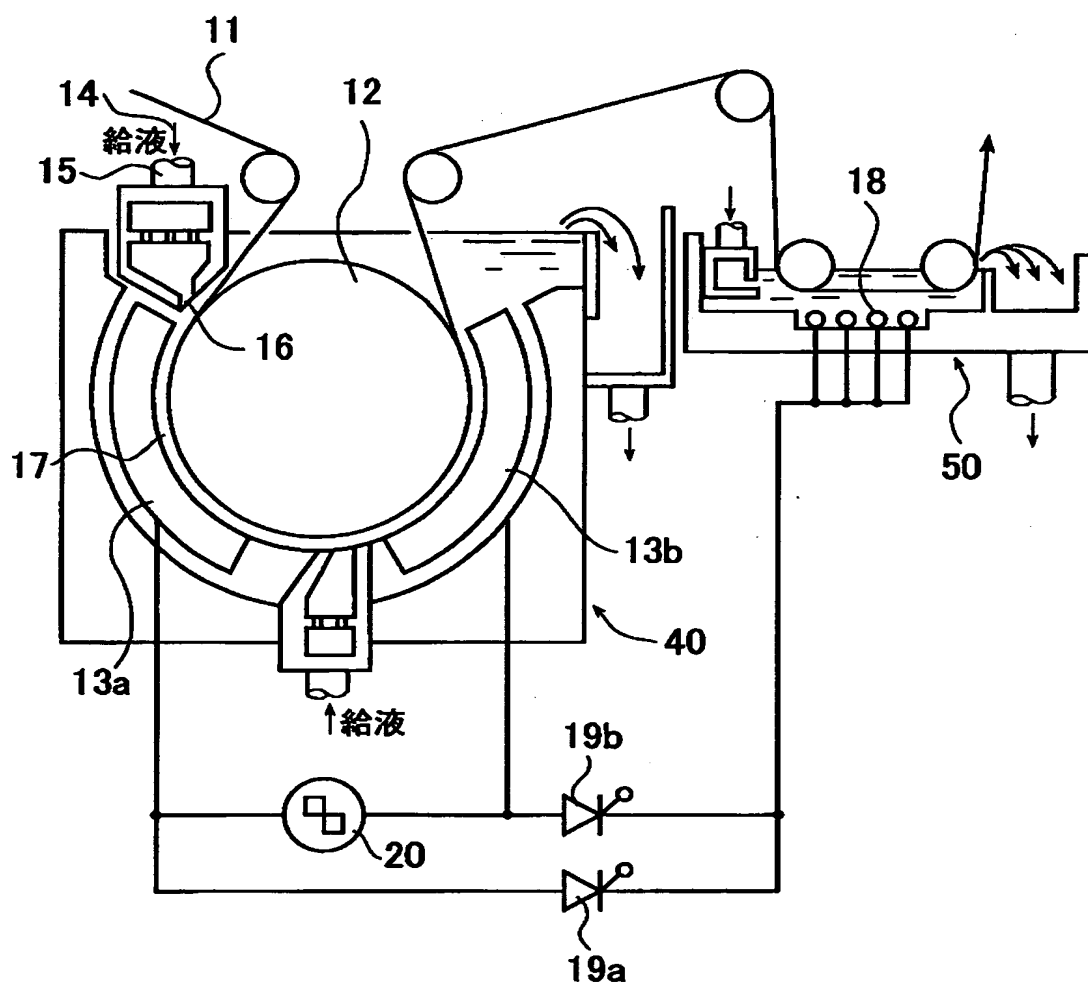
【図1】



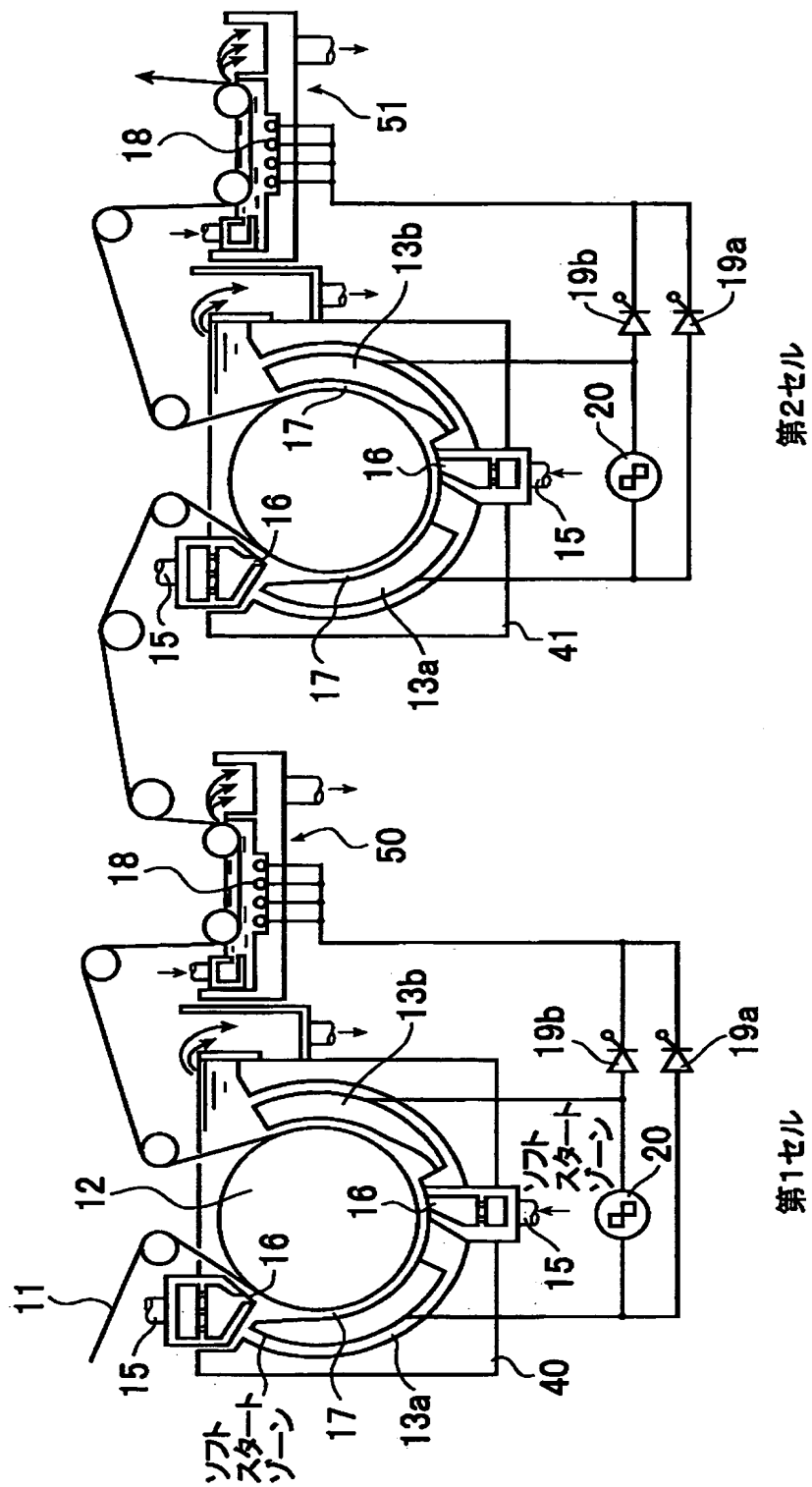
【図2】



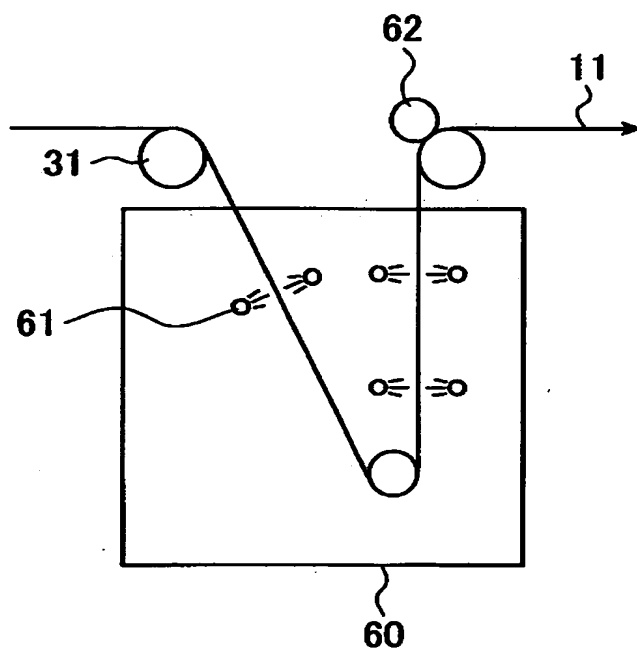
【図3】



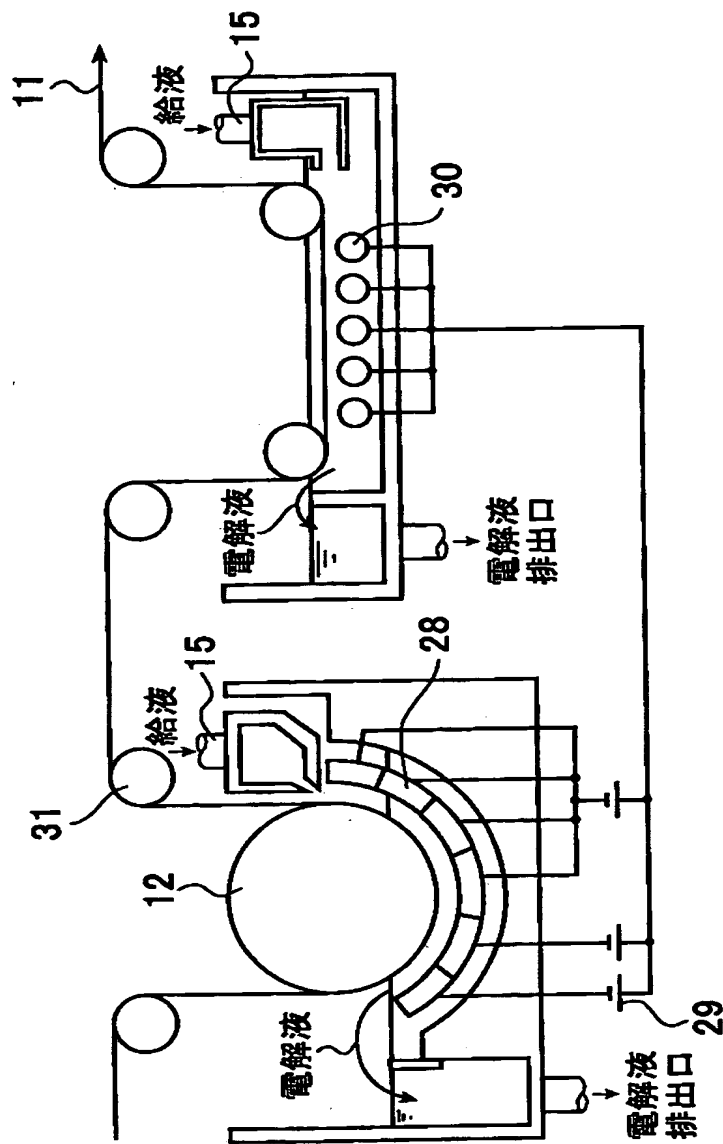
【図 4】



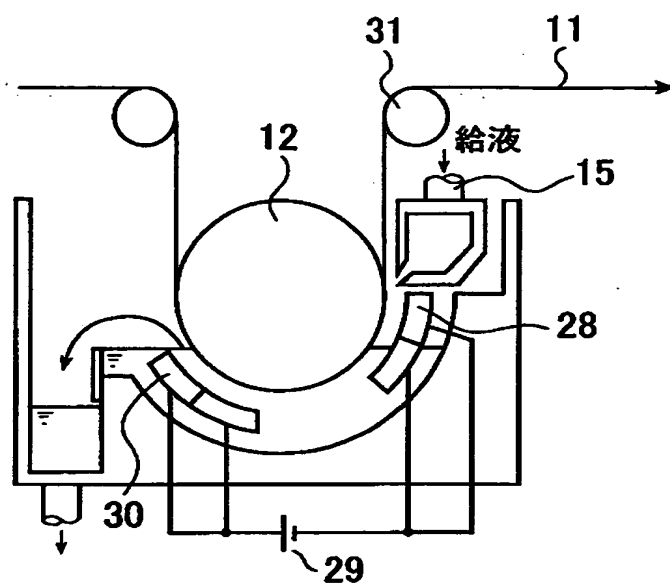
【図5】



【図6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】非画像部に局所的な残膜が無く、且つ、印刷時の湿し水微調整がし易く、水を絞ったときにインキの絡み難い平版印刷版を提供しようとする。

【解決手段】アルミニウム支持体に、少なくとも、粗面化工程を2工程以上有し、かつ該粗面化工程の間にエッチング工程もしくはデスマット工程を有する工程で処理した平版印刷版用アルミニウム支持体であって、

① 表面粗さ R_a (JIS B0601-1994) が $0.3 \sim 0.5 \mu m$ の範囲で、

② 十点平均表面粗さ R_z (JIS B0601-1994) が $3.0 \sim 6.0 \mu m$ の範囲で、

③ 粗さ曲線の山個数 P_c が設定値 $0.3 \sim 0.3 \mu m$ における山個数が1mmあたり15個以上、

であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社